

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/044135 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C10L 3/00 (KATO, Yutaka) [JP/JP]; 〒270-0233 千葉県 野田市 船形 1 5 7 3-4 曾田香料株式会社 野田支社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12228
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 22 日 (22.11.2002) (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-358590  
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 曾田香料株式会社 (SODA AROMATIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0023 東京都 中央区 日本橋本町 4 丁目 1 5 番 9 号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 豊

[続葉有]

(54) Title: ODORANT FOR FUEL GAS

(54) 発明の名称: 燃料ガス用付臭剤

(57) Abstract: A novel odorant for fuel gases which is suitable for use in fuel gases such as a liquefied natural gas (LNG), city gas, and LP gas or in fuel gases such as methane gas, propane gas, butane gas, and hydrogen gas. Especially preferably, it is suitable for use also in hydrogen and other fuel gases for fuel cells. The odorant is characterized by containing a compound which has a recognition threshold of 1 ppb or less and contains neither sulfur nor nitrogen atoms in the molecule. It is advantageously used in a fuel cell employing, e.g., hydrogen gas as a fuel.

(57) 要約:

この発明は、液化天然ガス (LNG)、都市ガスおよびLPガスなどの燃料ガス、あるいはメタンガス、プロパンガス、ブタンガスおよび水素ガスなど燃料ガスに好適に用いられる燃料ガス用付臭剤を提供するものである。特に好適には、この発明は、水素ガスを含む燃料電池用燃料ガスにも好適に使用することができる、新規な燃料ガス用付臭剤を提供することにある。

この発明の燃料ガス用付臭剤は、認知閾値が 1 ppb 以下であり、かつ分子内に硫黄原子および窒素原子を含まない化合物を含有することを特徴とする燃料ガス用付臭剤であり、水素ガス等を燃料とする燃料電池に有利に使用される付臭剤である。



WO 03/044135 A1



許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：  
— 国際調査報告書

## 明細書

## 燃料ガス用付臭剤

## 技術分野

本発明は、液化天然ガス（LNG）、都市ガスおよびLPガスなどの燃料ガス用付臭剤に関するものである。

## 背景技術

従来、燃料ガスによる中毒、引火あるいは爆発などの災害を防止するため、燃料ガスが漏洩した場合に嗅覚に訴えて迅速且つ容易に検知できるように、液化天然ガス（LNG）、都市ガスおよびLPガスなどの燃料ガスに対して燃料ガス用付臭剤が添加されている。

従来、これらの燃料ガスに用いられている付臭剤として含硫化合物が知られているが、一般に含硫化合物は燃焼後に二酸化硫黄が発生すること、また、最近開発が進められている燃料電池にあつては、触媒の活性が低下するため付臭剤成分を除去するための脱硫器を必要とすることなどの点で問題がある。また、非硫黄系の付臭剤についても、これまで種々の物質が知られている。例えば、吉草酸とアクリル酸エチルとの混合物（下記特許文献1参照。）、シクロヘキセン（下記特許文献2参照。）、5-エチリデン-2-ノルボルネンを必須成分とする付臭剤（下記特許文献3参照。）、非硫黄系成分として2-メトキシ-3-イソブチルピラジンを含みこれとメルカプタンやサルファイドを組み合わせた付臭剤（下記特許文献4参照。）、およびピラジン（下記特許文献5参照。）が知られている。

しかしながら、これらの付臭剤においては、例えば、アクリル酸エステル系の付臭剤は化学的に不安定なこと、シクロヘキセンやエチリデンノルボルネンについては添加量がメルカプタン系と比較すると多いなどの問題がある。

また、硫黄分を含まずしかも付臭剤としての優れた臭気特性をもつ燃料ガス付臭剤として、5-エチリデン-2-ノルボルネンと2-アルコキシ-3-アルキルピラジンが提案されている（下記特許文献6参照）。しかしながら、前者の5-エチリデン-2-ノルボルネンは、本発明でいうところの認知閾値が大きく（約4ppb）、また、後者の2-アルコキシ-3-アルキルピラジンは分子内に窒素原子を含んでいる。

これに対して、最近は燃料電池の開発が進んだこともあり、燃料ガスとしてメタンガス、プロパンガス、ブタンガス、LNGおよび水素ガスなど燃料ガスの種類も増加する傾向にあり、且つ用途もさらに拡大し始めている。そのため、新規な燃料ガス用付臭剤、特に非硫黄系の新しい燃料ガス用付臭剤が求められている。

(特許文献 1)

日本特開昭 4 8 - 7 9 8 0 4 号公報

(特許文献 2)

日本特開昭 5 4 - 5 8 7 0 1 号公報

(特許文献 3)

日本特開昭 5 5 - 5 6 1 9 0 号公報

(特許文献 4)

日本特開昭 6 0 - 9 2 3 9 6 号公報

(特許文献 5)

日本特開昭 5 5 - 5 9 1 9 0 号公報

(特許文献 6)

日本特開平 8 - 6 0 1 6 7 号公報

#### 発明の開示

そこで本発明の目的は、上記の課題に対応できる新規な燃料ガス用付臭剤を提供することにある。

本発明者らは、硫黄分および窒素分を全く含まずしかも付臭剤としての優れた臭気特性を持つ付臭剤を開発することを目的として鋭意検討した結果、これらの化合物の中でも、特に認知閾値が 1 p p b 以下の化合物であれば、上述の燃料ガス用付臭剤としての機能を十分に発揮し得ることを見だし、本発明に到達した。即ち、本発明の燃料ガス用付臭剤は、分子内に硫黄原子および窒素原子を含まない化合物であり、かつ認知閾値が 1 p p b 以下である化合物を含有するものである。本発明の燃料ガス用付臭剤として好適な化合物は、以下の説明から明らかにされる。

また、燃料ガス用付臭剤は、水素ガス等の燃料ガスに適用可能であるため、硫黄化合物が含まれない燃料を使用する燃料電池用の燃料ガスに好適に使用され

る。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の燃料ガス用付臭剤は、使用される化合物が分子内に窒素を含まないものであり、これにより $\text{NO}_x$ の排出量を抑えることができる。また、本発明の燃料ガス用付臭剤は、分子内に硫黄原子を含まないため $\text{SO}_x$ を排出することなく、さらに燃料電池用触媒に対し触媒毒となることがないため、燃料電池用燃料に好適に使用できる。

本発明の燃料ガス用付臭剤は、例えば、燃料電池において硫黄化合物が含まれない燃料を使用する場合に脱硫装置を全く必要としないため、これを省略して装置を小型化しても触媒の寿命を縮めることがなく、これらの用途に特に好適に使用される。

燃料ガス用付臭剤の具備すべき物性および機能等の望ましい特性として、次の事項を挙げることができる。

- (a) 認知閾値が低いこと。
- (b) できれば生活臭と区別ができること。そして、好ましくは警戒臭として機能すること。
- (c) 低沸点（特に、水素ガスに使用する場合に問題になる可能性がある）であること。
- (d) 低腐食性であること。
- (e) 嗅覚疲労を起こし難いこと。
- (f) 毒性が極めて少ないこと。

上記の要求特性において、本発明の燃料ガス用付臭剤に含有される化合物は、認知閾値が1 p p b以下の化合物であることが重要であり、好ましくは、認知閾値が0.1 p p b以下の化合物である。認知閾値が1 p p bを超えると、例えば、その化合物を水素ガスに使用する場合、大気中に放出されたときの認知濃度を確保するために、ガスの質量当たりの添加量が非常に高くなり、ボンベ中で燃料ガス成分と分離しやすくなるなどのため好ましくない。

本発明における付臭剤の認知閾値とは、空気中の容量比（v o l. / v o l.）で何のにおいか分かる、楽ににおいを感じる下限の濃度である。この数値は、例



えば、無臭室に被験物質の大気中の濃度が一定になるまでかきまぜ静置した後に、数名のパネラーが入室して臭気強度を中央公害対策審議会の答申による悪臭公害の6段階臭気強度表示法等で評価することによって測定することができる。

認知閾値の具体的な測定方法を例示すると、無臭室に付臭剤をシャーレなどに入れて一定時間放置し、次いで無臭室内の空気を一様になるまで十分に攪拌した後、1分間静置してからパネラーが入室し6段階臭気強度表示法で評価する。これを付臭剤の濃度を変えて行い、下記の6段階臭気強度表示法の「2」にあたる何のにおいか分かる、楽に感じるにおいとなる付臭剤濃度を求めることで、付臭剤の認知閾値を得ることができる。

#### 「6段階臭気強度表示法」

0：無臭

1：何のにおいか分からないが、やっとかすかに感じるにおい

2：何のにおいか分かる、楽に感じるにおい

3：明らかに感じるにおい

4：強いにおい

5：耐えられないほど強いにおい

また、本発明の燃料ガス用付臭剤は、できれば生活臭と区別ができることが好ましく、そして、特に警戒臭として機能することが望ましい。ここで、生活臭は、通常的生活空間で日常的に感じられる匂いであり、日常生活で異質もしくは異常なものとして認識されない臭いの意味で用いられる。また、警戒臭は、一般的には不快な匂いで、通常とは異なる状況を示すものとして認識され、上記の生活臭と明確に区別できる匂いであり、危険を示す信号として利用され得る臭いの意味で用いられる。

また、本発明の燃料ガス用付臭剤は、低腐食性であることが好ましい。燃料ガス中の付臭剤使用量は、非常に少ないものであるが、ボンベ、配管あるいはバルブ等に用いられている金属やパッキン等の樹脂に対する腐食性は、その影響が蓄積するものであるため、極力小さいことが望まれる。

本発明の燃料ガス用付臭剤として好適な化合物としては、ネロール、3-フェニルー1-プロパノール、リナロールおよびゲオスミンなどのアルコール類、ト

ランスー2, トランスー4ーデカジエナール、トランスー2, トランスー4ーヘキサジエナール、トランスー2, トランスー4ーオクタジエナール、トランスー2, トランスー4ーノナジエナール、エチルバニリン、シスー3ーヘキセナール、トランスー4ーヘキセナール、トランスー2, シスー6ーノナジエナールおよび4, 5ーエポキシー2ードデセナールなどのアルデヒド類、1ーメトキシナフタレン、2ーメトキシナフタレンおよび1ーエトキシナフタレンなどのエーテル類、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソペンチル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ウンデカン酸エチル、ヘプチンカルボン酸メチルおよび炭酸ジー(2ーメトキシフェニル)などのエステル類、酪酸、イソ吉草酸および2ーメチルプロピオン酸などの脂肪酸類、3ーメチルーノナンー2, 4ージオン、1ーノネンー3ーオン、3ーヒドロキシー4, 5ージメチルー2(5H)ーフラノン、3ーヒドロキシー4, 5ージエチルー2(5H)ーフラノン、3ーヒドロキシー4ーメチルー5ーエチルー2(5H)ーフラノン、3ーヒドロキシー4ーエチルー5ーメチルー2(5H)ーフラノン、3ーヒドロキシー4ーメチルー5ーブチルー2(5H)ーフラノン、3ーヒドロキシー4ーメチルー5ーイソブチルー2(5H)ーフラノン、3ーヒドロキシー4ーメチルー5ープロピルー2(5H)ーフラノン、2, 5ージメチルー4ーメトキシー3(2H)ーフラノン、 $\alpha$ ーイオノン、 $\beta$ ーイオノン、(E)ー $\beta$ ーダマセノン、トランスー2ーノネンー4ーオン、フラネオールおよび1ー(2, 2, 6ートリメチルシクロヘキシル)ー2ーブテンーオンなどのケトン類、pークレゾール、3, 5ージメチルフェノール、3ーエチルフェノールおよび1ーナフトールなどのフェノール類、3, 6ージメチルー3a, 4, 5, 7aーテトラヒドロー2(3H)ーベンゾフラノン、 $\gamma$ ーノナラクトン、 $\gamma$ ーウンデカラクトン、(Z)ー6ードデセノール $\gamma$ ーラクトン、クマリンなどのラクトン類、oーサイメンなどの炭化水素類、およびシスーローズオキサイドなどのピラン類から選ばれた化合物等が挙げられる。これらの化合物の認知閾値は、前記測定方法により測定すると、いずれも1 p p b以下になる。

上記の化合物のうちでも、本発明の燃料ガス用付臭剤としてより好適な化合物としては、アルコール類として、ゲオスミンを使用することができる。また、アルデヒド類として、トランスー2, トランスー4ーデカジエナール、トランスー

2, トランス-4-ヘキサジエナール、トランス-2, トランス-4-ノナジエナール、エチルバニリン、トランス-2, シス-6-ノナジエナールから選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。また、エステル類として、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソペンチルから選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。また、脂肪酸類として、イソ吉草酸、2-メチルプロピオン酸から選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。また、ケトン類として、1-ノネン-3-オン、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4, 5-ジエチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-エチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-エチル-5-メチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-ブチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-イソブチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-プロピル-2 (5H)-フラノン、2, 5-ジメチル-4-メトキシ-3 (2H)-フラノン、 $\alpha$ -イオノン、 $\beta$ -イオノン、(E)- $\beta$ -ダマセノン、フラネオールから選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。また、フェノール類として、p-クレゾールを使用することができる。また、ラクトン類として、3, 6-ジメチル-3a, 4, 5, 7a-テトラヒドロ-2 (3H)-ベンゾフラノン、 $\gamma$ -ノナラクトンおよび $\gamma$ -ウンデカラクトンから選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。

また、上記の化合物のうちでも、本発明の燃料ガス用付臭剤として特に好適な化合物としては、アルデヒド類として、トランス-2, トランス-4-デカジエナール、トランス-2, トランス-4-ノナジエナール、トランス-2, シス-6-ノナジエナールから選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。また、脂肪酸類として、イソ吉草酸、2-メチルプロピオン酸から選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。また、ケトン類として、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5H)-フラノンおよび3-ヒドロキシ-4-エチル-5-メチル-2 (5H)-フラノンから選択される少なくとも1つの化合物を使用することができる。これらの選ばれた化合物は、認知閾値が小さいことに加えて、容易に入手することができ、また取り扱い上危険性がない。



本発明では、これら化合物を単独で使用してもよく、また、これらの化合物の複数を任意の割合で混合して使用することもできる。

本発明の燃料ガス用付臭剤を燃料ガスに添加する方法としては、付臭装置などを用いて公知の方法で行うことができる。

本発明の燃料ガス用付臭剤は、液化天然ガス（LNG）、都市ガスおよびLPガスなどの燃料ガス、あるいはメタンガス、プロパンガス、ブタンガスおよび水素ガスなど燃料ガスに好適である。特に、本発明の燃料ガス用付臭剤は、分子内に硫黄原子および窒素原子を含まない化合物を含有するために、さらに燃料電池用触媒に対し触媒毒となることがないために、水素等の燃料電池用燃料に好適に使用することができる。

#### 実施例

本発明における燃料ガス用付臭剤と材質腐食試験の評価方法は、次のとおりである。

##### （燃料ガス用付臭剤の評価方法）

8 m<sup>3</sup>の無臭室に被験物質の大気中の濃度が千分の一になるように被験物質を放出し、その濃度が一定になるまでかき混ぜた後、一定時間静置してから入室して臭気強度の評価を行なう。臭気強度の判定は6人の熟練したパネルを用い前述の6段階臭気強度表示法により測定し平均値を測定値とする。

##### （材質腐食試験の評価方法）

J I S K 2 2 3 4（不凍液によるラジエターの腐食試験法）に準じ、以下の要領で実験を行なう。

- 1) 白金板をノギスで縦・横・高さを各3回、3ヶ所測定しその平均を代表長さとする。
- 2) 上記1)の白金板を洗剤とメタノールで洗い、50℃の乾燥機で2時間乾燥する。その後、デシケーター中で放冷する。
- 3) 上記1)の白金板を精密天秤で、0.0001gまで秤量する。
- 4) 上記1)の白金板を試料に浸漬する。
- 5) 40日後、上記4)の白金板を取り出し、洗浄(洗剤とメタノール)し、測定(秤量)する。

## (実施例 1)

トランス-2-，トランス-4-デカジエナール（認知閾値：87.0 ppt）  
20  $\mu$ g を小型ボンベ（LPG，W3.3）に注入し、続いてその小型ボンベに  
プロパンガス 29.34 g を注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 0.  
86 ppm である。この小型ボンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内  
容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1，000 分の 1 とす  
る。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー  
6 名で「6 段階臭気強度表示法による評価」を行なうと、平均値は 2.75 とな  
り、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

## (実施例 2)

トランス-2-，トランス-4-デカジエナール（認知閾値：87.0 ppt）  
20.0  $\mu$ g を小型ボンベ（LPG，W3.3）に注入し、続いてその小型ボン  
ベに水素ガスを 1.33 g 注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 15.  
04 ppm である。この小型ボンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内  
容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1，000 分の 1 とす  
る。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー  
6 名で「6 段階臭気強度表示法による評価」を行なうと、平均値は 2.75 とな  
り、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

## (実施例 3)

3-ヒドロキシ-4-メチル-5-エチル-2 (5H) -フラノン（認知閾値  
：1.5 ppt） 0.25  $\mu$ g を小型ボンベ（LPG，W3.3）に注入し、  
続いてその小型ボンベにプロパンガス 29.34 g を注入する。このときのガス  
中の付臭剤濃度は約 0.01 ppm である。この小型ボンベの内容物を 30 秒間  
振り混ぜた後に、その内容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度  
を 1，000 分の 1 とする。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから  
1 分間放置し、パネラー 6 名で「6 段階臭気強度表示法による評価」を行なうと、  
平均値は 2.66 となり、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

## (実施例 4)

3-ヒドロキシ-4-メチル-5-エチル-2 (5H) -フラノン（認知閾値

: 1. 5 p p t) 0. 25  $\mu$  g を小型ボンベ (L P G, W 3. 3) に注入し、続いてその小型ボンベに水素ガス 1. 33 g を注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 0. 19 p p m である。この小型ボンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1, 000 分の 1 とする。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー 6 名で 6 段階臭気強度表示法による評価を行なうと、平均値は 2. 66 となり、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

(実施例 5)

トランス-2-, トランス-4-デカジエナールを 20  $\mu$  g と、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-エチル-2 (5H) -フラノン 0. 25  $\mu$  g とを小型ボンベ (L P G, W 3. 3) に注入し (この場合の認知閾値は 7. 4 p p t)、続いてその小型ボンベにプロパンガス 29. 34 g を注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 0. 69 p p m である。この小型ボンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1, 000 分の 1 とする。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー 6 名で 6 段階臭気強度表示法による評価を行なうと、平均値は 3. 2 となり、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

(実施例 6)

イソ吉草酸 (認知閾値: 47. 3 p p t) 5. 4  $\mu$  g を小型ボンベ (L P G, W 3. 3) に注入し、続いてその小型ボンベに水素ガスを 1. 33 g 注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 3. 76 p p m である。この小型ボンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1, 000 分の 1 とする。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー 6 名で 6 段階臭気強度表示法による評価を行なうと、平均値は 2. 40 となり、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

(実施例 7)

γ-ウンデカラクトン (認知閾値: 22. 8 p p t) 5. 0  $\mu$  g を小型ボンベ (L P G, W 3. 3) に注入し、続いてその小型ボンベに水素ガスを 1. 33 g

注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 3.76 ppm である。この小型ポンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1,000 分の 1 とする。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー 6 名で 6 段階臭気強度表示法による評価を行なうと、平均値は 2.40 となり、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

(実施例 8)

p-クレゾール（認知閾値：51.3 ppt）7.50  $\mu$ g を小型ポンベ（LPG, W3.3）に注入し、続いてその小型ポンベに水素ガスを 1.33 g 注入する。このときのガス中の付臭剤濃度は約 5.64 ppm である。この小型ポンベの内容物を 30 秒間振り混ぜた後に、その内容物の半量を 8 m<sup>3</sup> の室内に放出して、室内のガス濃度を 1,000 分の 1 とする。その後、室内の空気を 3 分間ファンで攪拌してから 1 分間放置し、パネラー 6 名で 6 段階臭気強度表示法による評価を行なうと、平均値は 2.24 となり、全員が十分に警告臭としての機能を有するものである。

(実施例 9)

表面積が約 8 cm<sup>2</sup>、重量が約 1.5 g ~ 1.7 g の表 1 に記載の大きさの白金板を用意し、これらの白金板を表 1 に記載の試料に浸漬したまま、常温（平均温度：29.9℃）で 40 日間放置して、材質腐食試験を行った。対照品（比較例）として、エタノールを用いた。

&lt;表 1&gt;

試 料	縦 (cm)	横 (cm)	厚さ (cm)	表面積 (cm <sup>2</sup> )	浸漬前 重量(g)	浸漬後 重量(g)	重量差 (g)
(ブランク)	1	4.04	0.01	8.28	1.5532	1.5532	0
エタンチオール	0.98	4.03	0.01	8.1	1.6294	1.6290	-0.0004
イソ吉草酸	1.01	4.05	0.01	8.38	1.7291	1.7291	0
3-ヒドロキシ- 4, 5-ジメチル- 2 (5H)-フラノン	0.99	4.04	0.01	8.44	1.6956	1.6956	0

その結果、表 1 に示したように 40 日間、各試料に浸漬した前後の白金板の重量差を秤量した結果、腐食物質対照品として用いたエタンチオールは、0.0004 g 減量したのに対して、ブランク（無処理）、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5H)-フラノンおよびイソ吉草酸については、重量変化は認められなかった。

この結果、一般に燃料電池用触媒に使用される白金板には、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5H)-フラノンとイソ吉草酸は、腐食性がなく、触媒毒となることなく燃料電池用燃料に好適に使用できるものと判断した。

#### 産業上の利用可能性

本発明の燃料ガス用付臭剤は、使用される化合物が分子中に窒素を含まないものであり、これにより NO<sub>x</sub> の排出量を押さえることができる。また、本発明の燃料ガス用付臭剤は、分子中に硫黄原子を含まないため、SO<sub>x</sub> を排出せず、さらに燃料電池用触媒に対し触媒毒となることがないので、特に水素ガス等の燃料電池用燃料に好適に使用することができる。



## 請求の範囲

1. 認知閾値が 1 p p b 以下であり、かつ分子内に硫黄原子および窒素原子を含まない化合物を含有することを特徴とする燃料ガス用付臭剤。
2. ネロール、3-フェニル-1-プロパノール、リナロール、ゲオスミン、トランス-2, トランス-4-デカジエナール、トランス-2, トランス-4-ヘキサジエナール、トランス-2, トランス-4-オクタジエナール、トランス-2, トランス-4-ノナジエナール、エチルバニリン、シス-3-ヘキセナール、トランス-4-ヘキセナール、トランス-2, シス-6-ノナジエナール、4, 5-エポキシ-2-ドデセナール、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1-エトキシナフタレン、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソペンチル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ウンデカン酸エチル、ヘプチンカルボン酸メチル、炭酸ジ- (2-メトキシフェニル)、酪酸、イソ吉草酸、2-メチルプロピオン酸、3-メチル-ノナン-2, 4-ジオン、1-ノネン-3-オン、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5 H) -フラノン、3-ヒドロキシ-4, 5-ジエチル-2 (5 H) -フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-エチル-2 (5 H) -フラノン、3-ヒドロキシ-4-エチル-5-メチル-2 (5 H) -フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-ブチル-2 (5 H) -フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-イソブチル-2 (5 H) -フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-プロピル-2 (5 H) -フラノン、2, 5-ジメチル-4-メトキシ-3 (2 H) -フラノン、 $\alpha$ -イオノン、 $\beta$ -イオノン、(E)- $\beta$ -ダマセノン、トランス-2-ノネン-4-オン、フラネオール、1- (2, 2, 6-トリメチルシクロヘキシル) -2-ブテン-オン、p-クレゾール、3, 5-ジメチルフェノール、3-エチルフェノール、1-ナフトール、3, 6-ジメチル-3 a, 4, 5, 7 a-テトラヒドロ-2 (3 H) -ベンゾフラノン、 $\gamma$ -ノナラクトン、 $\gamma$ -ウンデカラクトン、(Z)-6-ドデセノ- $\gamma$ -ラクトン、クマリン、o-サイメンおよびシス-ローズオキサイドから選ばれた少なくとも 1 つの化合物を含有することを特徴とする燃料ガス用付臭剤。
3. ゲオスミン、トランス-2, トランス-4-デカジエナール、トランス-2,

トランス-4-ヘキサジエナール、トランス-2, トランス-4-ノナジエナール、エチルバニリン、トランス-2, シス-6-ノナジエナール、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソペンチル、イソ吉草酸、2-メチルプロピオン酸、1-ノネン-3-オン、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4, 5-ジエチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-エチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-エチル-5-メチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-ブチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-イソブチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-メチル-5-プロピル-2 (5H)-フラノン、2, 5-ジメチル-4-メトキシ-3 (2H)-フラノン、 $\alpha$ -イオノン、 $\beta$ -イオノン、(E)- $\beta$ -ダマセノン、フラネオール、p-クレゾール、3, 6-ジメチル-3a, 4, 5, 7a-テトラヒドロ-2 (3H)-ベンゾフラノン、 $\gamma$ -ノナラク톤、 $\gamma$ -ウンデカラクトンから選ばれた少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とする燃料ガス付臭剤。

4. トランス-2, トランス-4-デカジエナール、トランス-2, トランス-4-ノナジエナール、トランス-2, シス-6-ノナジエナール、イソ吉草酸、2-メチルプロピオン酸、3-ヒドロキシ-4, 5-ジメチル-2 (5H)-フラノン、3-ヒドロキシ-4-エチル-5-メチル-2 (5H)-フラノンから選ばれた少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とする燃料ガス付臭剤。

5. 燃料ガスが水素であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の燃料ガス用付臭剤。

6. 燃料電池用の燃料ガスに用いられる請求項1～5のいずれかに記載の燃料ガス付臭剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12228

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10L3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P Y, P	JP 2002-60766 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text (Family: none)	1-6 1-3, 5, 6
X, P Y, P	DE 10034016 C1 (Hilti AG), 03 January, 2002 (03.01.02), Full text & JP 2002-88381 A & US 2002/0005010 A	1, 2 1, 2, 5, 6
X Y	JP 8-60167 A (Tokyo Gas Co., Ltd., Soda Aromatic Co., Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), Full text (Family: none)	1-6 1-3, 5, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 2002 (13.12.02)Date of mailing of the international search report  
24 December, 2002 (24.12.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12228

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-173895 A (Riken Koryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 June, 1992 (22.06.92), Full text (Family: none)	1-3, 5, 6
Y	JP 55-149391 A (Riken Koryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 November, 1980 (20.11.80), Full text (Family: none)	1, 5, 6
Y	JP 55-66991 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 May, 1980 (20.05.80), Full text (Family: none)	1, 5, 6
Y	JP 55-66990 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 May, 1980 (20.05.80), Full text (Family: none)	1, 5, 6
Y	JP 54-155203 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 December, 1979 (07.12.79), Full text (Family: none)	1, 5, 6
Y	JP 54-127404 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 October, 1979 (03.10.79), Full text (Family: none)	1, 5, 6
Y	JP 55-104393 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 August, 1980 (09.08.80), Full text (Family: none)	1, 5, 6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C10L3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C10L3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P Y, P	JP 2002-60766 A (日石三菱株式会社) 2002. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6 1-3, 5, 6
X, P Y, P	DE 10034016 C1 (Hilti AG) 2002. 01. 0 3, 全文 & JP 2002-88381 A & US 20 02/0005010 A	1, 2 1, 2, 5, 6
X Y	JP 8-60167 A (東京瓦斯株式会社、曾田香料株式会 社) 1996. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-6 1-3, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 12. 02

国際調査報告の発送日

24.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之 (印)

4V

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 4-173895 A (理研香料工業株式会社) 1992. 06. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6
Y	J P 55-149391 A (理研香料工業株式会社) 198 0. 11. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	J P 55-66991 A (日本ゼオン株式会社) 1980. 0 5. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	J P 55-66990 A (日本ゼオン株式会社) 1980. 0 5. 20, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	J P 54-155203 A (日本ゼオン株式会社) 1979. 12. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	J P 54-127404 A (日本ゼオン株式会社) 1979. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	J P 55-104393 A (日本ゼオン株式会社) 1980. 08. 09, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6